

PCT/JP 2004/000511

21.1.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 Date of Application:

2003年 1月27日

出 願 番 号 Application Number:

特願2003-017070

[ST. 10/C]:

[JP2003-017070]

出 願 人 Applicant(s):

独立行政法人物質·材料研究機構

PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office 2004年 3月 4日





【書類名】

特許願

【整理番号】

02-MS-209

【提出日】

平成15年 1月27日

【あて先】

特許庁長官殿

【国際特許分類】

C01G 51/04

H01B 12/00

B01J 39/00

【発明者】

【住所又は居所】

茨城県つくば市千現1-2-1独立行政法人物質・材料

研究機構内

【氏名】

高田 和典

【発明者】

【住所又は居所】

茨城県つくば市千現1-2-1独立行政法人物質・材料

研究機構内

【氏名】

櫻井 裕也

【発明者】

【住所又は居所】

茨城県つくば市千現1-2-1独立行政法人物質・材料

研究機構内

【氏名】

室町 英治

【発明者】

【住所又は居所】

茨城県つくば市千現1-2-1独立行政法人物質・材料

研究機構内

【氏名】

佐々木 高義

【特許出願人】

【識別番号】

301023238

【氏名又は名称】

独立行政法人物質・材料研究機構

【代表者】

理事長 岸 輝雄

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書 1

ページ: 2/E

【物件名】

図面 1

【物件名】

要約書 1

【プルーフの要否】

要

【書類名】 明細書

【発明の名称】水和ナトリウムコバルト酸化物

【特許請求の範囲】

【請求項1】 CoO_6 八面体が稜共有することで形成される CoO_2 層を有し、該 CoO_2 層間に CoO_2 層間に CoO_2 層の水分子層と CoO_2 月間に CoO_2 日間に CoO_2 日に $CoO_$

【請求項2】 コバルト層間距離が9.5~10.5Åであることを特徴とする請求項1記載の水和ナトリウムコバルト酸化物。

【請求項3】 一般式 $Na_xCoO_2 \cdot yH_2O$ で表され、 $0 < x \le 0.4$ 、 $1.0 \le y \le 2.0$ であることを特徴とする水和ナトリウムコバルト酸化物。

【請求項4】 5K以下で超伝導を示すことを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載の水和ナトリウムコバルト酸化物。

【請求項5】 ナトリウム化合物とコバルト化合物より合成され、 CoO_6 八面体が稜共有することで形成される CoO_2 層と、該 CoO_2 層間に1層のナトリウムイオン層を有する Na_xCoO_2 ($0.5 \le x \le 1.0$)より一部のナトリウムイオンを脱離し、その後に水分子を CoO_2 層間に挿入することを特徴とする水和ナトリウムコバルト酸化物の製造法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】

本発明は、超伝導を示す水和ナトリウムコバルト酸化物に関するものである。

[0002]

【従来の技術】

コバルト原子に 6 個の酸素原子が配位した CoO_6 八面体が、稜共有することで形成される CoO_2 層を有するナトリウムコバルト酸化物としては、1973年に α 型(菱面体晶系)、 α '型(単斜晶系)、 β 型(斜方晶系)、 γ 型(六方晶系)のものが見出されている(非特許文献 1)。これらの結晶構造は、コバルトー酸素ーナトリウムー酸素—コバルトの順で各層が積層した構造となっており、コバルト層間の距離は、各々5.19 Å、5.38 Å、5.51 Å、5.44 Å であることが報告されている



[0003]

[0004]

ナトリウムコバルト酸化物に対する産業上の興味としてこれまで報告されているものは、①非常に大きな熱電効果を示す点、②リチウムコバルト酸化物を合成するための前駆体として利用できる点である。

[0005]

熱電効果は、1997年に $NaCo_2O_4$ 単結晶で大きな熱起電力(非特許文献 4)が見出されて以来、熱電材料としての応用が期待されており、 $(Na,Ca)Co_2O_4$ (非特許文献 5)、 $NaCo_{2-x}Cu_xO_4$ (非特許文献 6)などの報告がなされている。

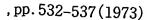
[0006]

LiCoO2で表されるリチウムコバルト酸化物は、現在リチウムイオン二次電池の正極活物質として用いられている。この酸化物も、上記で述べたナトリウムコバルト酸化物と同一のCoO2層を有している。ナトリウムコバルト酸化物を前駆体として用い、CoO2層間のナトリウムイオンをリチウムイオンで置換した場合、通常の固相反応法により得られるリチウムコバルト酸化物とは層の積み重なり方の異なったリチウムコバルト酸化物を得ることができ(非特許文献 7)、このようなリチウムコバルト酸化物もリチウムイオン電池の正極材料として利用可能であることが示されている(非特許文献 8)。

[0007]

【非特許文献1】

C. Fouassier, G. Matejka, J.-M. Reau, and P. Hagenmuller, J. Solid State Chem., 6



【非特許文献 2】

J.-J.Braconnier, C.Delmas, C.Fouassier, and P.Hagenmuller, Mat.Res.Bull., 15, pp. 1797-1804 (1980)

【非特許文献3】

S.Kikkawa, S. Miyazaki, and M. Koizumi, J. Solid State Chem., 62, pp. 35-39 (1986)

【非特許文献4】

I. Terasaki, Y. Sasago, and K. Uchinokura, Phys. Rev. B 56, pp. R12685-R12687 (1997)

【非特許文献5】

Y. Ando, N. Miyamoto, K. Segawa, T. Kawata, and I. Terasaki, Phys. Rev. B 60, pp. 105 80-10583 (1999)

【非特許文献6】

I. Terasaki, Y. Ishii, D. Tanaka, K. Takahara, and Y. Iguchi, Jpn. J. Appl. Phys. 40, pp. L65-L67(2001)

【非特許文献7】

C.Delmas, J.-J. Braconnier, and P. Hagenmuller, Mat. Res. Bull., 17, pp. 117-123 (1982)

【非特許文献8】

J.M.Paulsen, J.R.Muller-Neuhaus, and J.R.Dahn, J.Electrochem.Soc., 147, pp. 508-516 (2000)

[0008]

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、これら既知の化合物とは異なり、コバルト層間が9.5Å~10.5Åと極めて広く、かつその特性として低温において超伝導を示すナトリウムコバルト酸化物を提供することを目的とする。

[0009]

【課題を解決するための手段】

 CoO_6 八面体が稜共有することで形成される CoO_2 層と、該 CoO_2 層間に2層の水分子層と1層のナトリウムイオン層を有する水和ナトリウムコバルト酸化物とすることにより、コバルト層間距離が $9.5\sim10.5$ 点である水和ナトリウムコバルト酸化物を得る。

[0010]

水和ナトリウムコバルト酸化物の一般式 $Na_xCoO_2 \cdot yH_2O$ において、 $0 < x \le 0.4$ 、 $1.0 \le y \le 2.0$ とする。

[0011]

ナトリウム化合物とコバルト化合物より合成され、 CoO_6 八面体が稜共有することで形成される CoO_2 層と、該 CoO_2 層間に1層のナトリウムイオン層を有する Na_x CoO_2 より一部のナトリウムイオンを脱離し、その後に水分子を CoO_2 層間に挿入することで水和ナトリウムコバルト酸化物を得る。

[0012]

【発明の実施の形態】

本発明における水和ナトリウムコバルト酸化物は、親化合物である Na_xCoO_2 から CoO_2 層間のナトリウムイオンを部分的に脱離し、その後に CoO_2 層間に水分子を挿入することにより得られる。

[0013]

親化合物である Na_xCoO_2 を例えば水中に浸漬することで、 CoO_2 層間に水分子を挿入することは困難であるが、層間のナトリウムイオンを部分的に脱離することによりこの挿入が可能となる。この理由としては、ナトリウムイオンが部分的に脱離することにより、ナトリウムイオン近傍に水分子が挿入できる空サイトが多数形成されるとともに、 CoO_2 層の電荷が中性に近づき、 CoO_2 層-Na層- CoO_2 層間の静電的相互作用(静電引力)が減じることで層間が広がり易くなり、その結果水分子が挿入され、 CoO_2 層間が広がるものと推察される。

[0014]

このようにして得られた水和ナトリウムコバルト酸化物は、図1に示したCoO₂ 層間に1層のナトリウムイオン層と2層の水分子層を有し、コバルト層間が9.8点前後まで広がった、これまでに知られていない構造を有する。



また、このようにして得られた水和ナトリウムコバルト酸化物においては、Co 02層間距離が長い上、Co02層同士は電子絶縁性のナトリウムイオン、水分子からなる層を介して積層しているため、層間の相互作用が極めて小さなものとなる。その結果、Co02層内の伝導電子は層内の極めて限られた二次元的な空間に閉じ込められるため、Co02層内での電子間の相互作用が極めて強くなり、超伝導を示すようになるものと考えられる。

[0016]

親化合物の Na_xCoO_2 は、ナトリウム源とコバルト源を混合し、酸素含有雰囲気で加熱する既知の方法により合成することができる。既知の方法としては、過酸化ナトリウム(Na_2O_2)と酸化コバルト(Co_3O_4)を用いる方法(製法例 1;非特許文献 1)、酸化ナトリウム(Na_2O)と酸化コバルト(Co_3O_4)を用いる方法(A. Stoklosa, J. Molenda, and D. Than, Solid State Ionics, 15, pp. 211–216 (1985))、炭酸ナトリウム(Na_2CO_3)と炭酸コバルト($CoCO_3$)を用いる方法(製法例 2;R. J. Balsys and R. L. Davis, Solid State Ionics, 93, pp. 279–282(1996))などが知られており、 Na_xCoO_2 の合成方法としては、これら合成方法ならびにこれら開示された方法を組み合わせることが可能である。

[0017]

親化合物 Na_xCoO_2 における好ましいナトリウム組成(x)域は、 $0.5 \le x \le 1.0$ である。ナトリウム組成がこの組成域より小さい場合には酸化コバルトが残存しやすく、また、ナトリウム組成がこの組成域より大きな場合には Na_4CoO_4 が不純物として混在しやすくなる。

[0018]

このようにして得られる Na_xCoO_2 は、例えば、引例1に開示されたさまざまな結晶構造を示すが、基本的には CoO_6 八面体が稜共有することで形成される CoO_2 層と、該 CoO_2 層間に1層のナトリウムイオン層を有し、コバルト層間距離は5Å ~ 6 Åである。

[0019]

親化合物からのナトリウムイオンの脱離は、ヨウ素や臭素などの酸化剤を用い

た化学的方法(S. Miyazaki, S. Kikkawa, and M. Koizumi, Synthetic Met. 6, pp. 211-217(1983))、電気化学的酸化による方法(J. J. Braconnier, C. Delmas, C. Fouassier, and P. Hagenmuller, Mat. Res. Bull., 15, pp. 1797-1804(1980))などが知られており、これらの方法を用いることが可能である。

[0020]

水分子の挿入方法としては、ナトリウムイオンを一部脱離した化合物を水中に 浸漬する方法がもっとも簡便であるが、湿潤雰囲気に暴露する方法を取ることも 可能である。

[0021]

上記の方法により得られる水和コバルト酸化物は、親化合物とほぼ同一の CoO_6 八面体が稜共有することで形成される CoO_2 層を有し、該 CoO_2 層間には2層の水分子層と1層のナトリウムイオン層を有する水和ナトリウムコバルト酸化物であり、 CoO_2 層間距離は $9.5\sim10.5$ 点の範囲となる。

[0022]

層間に挿入された水分子の数は、湿度により変化する。すなわち、高湿度雰囲気に水和ナトリウムコバルト酸化物を暴露すると水分子が挿入され、逆に低湿度雰囲気に暴露すると水分子が脱離する。水分子が占めるサイトは、Col原子あたり2つ存在する(実際には、水分子は層間を拡散しているため、後述の構造解析においては表1に示したCol原子あたり6つ存在するサイトに分配して配置した。)。そのため、層間に挿入される水分子の数はNa $_{\mathbf{x}}$ CoO $_{\mathbf{z}}$ あたり最大で2個である。また、層間に水分子の数が少なくなると水分子は2層の構造をとることができず、ナトリウム層の空サイトを占めることになる。そのため、本発明における水和ナトリウムコバルト酸化物における水分子の数は、Col原子あたり1分子から2分子であり、これを一般式Na $_{\mathbf{x}}$ CoO $_{\mathbf{z}}$ 、yH $_{\mathbf{z}}$ Oで表した場合には、 $_{\mathbf{z}}$ Co $_{\mathbf{z}}$ 2、以 $_{\mathbf{z}}$ 2、2.0となる。

[0023]

【実施例】

以下、本発明について実施例を用いて詳細に説明する。 (実施例1) 本実施例においては、 $Na_{0.7}CoO_2$ で表されるナトリウムコバルト酸化物を合成し、臭素によりナトリウムを一部脱離させた後、水分子を CoO_2 層間に挿入し、 $Na_xCoO_2 \cdot yH_2O$ で表される水和ナトリウムコバルト酸化物を合成した。

[0024]

Na_{0.7}Co₀₂の合成には、炭酸ナトリウム(Na₂Co₃)と酸化コバルト(Co₃O₄)を出発物質として用いた。これらの出発物質を[Na]/[Co]=0.7/1.0となるよう秤量・混合、さらに一軸プレスによりペレット状に成型した。このペレットを酸素気流中において800℃で8時間加熱し、Na_{0.7}Co₀₂を得た。この化合物の結晶構造を粉末X線回折法により調べたところ、製法例 2 で示された構造と同じ構造であり、その格子定数は α =2.8281(3) Å, α =10.9658(11) Å、すなわち、コバルト層間距離は約5.48 Å であった。

[0025]

このようにして得られた Na_0 . $7CoO_2$ からのナトリウムの脱離、ならびに水分子の挿入は、下記の方法で行った。まず、合成した Na_0 . $7CoO_2$ を粉砕・秤量した。秤量した Na_0 . $7CoO_2$ 粉末中のナトリウム量に対して5倍量の臭素をアセトニトリルに溶解し、臭素のアセトニトリル溶液を調製した。 Na_0 . $7CoO_2$ 粉末をこの溶液に浸漬し、5日間室温で放置し、 Na_0 . $7CoO_2$ 層間から一部のナトリウムを脱離した。この粉末をろ過し、アセトニトリルにより未反応の臭素を洗浄除去した後、粉末を蒸留水中に浸漬し、 CoO_2 層間に水分子を挿入した。

[0026]

このようにして得られた水和ナトリウムコバルト酸化物の組成を決定するために、ナトリウムならびにコバルトの含有量を誘導結合プラズマ原子発光分析(IC P-AES)により測定したところ、この酸化物はNa_{0.35}Co₀・1.3H₂Oの組成を有することがわかった。

[0027]

った。なお、表1において、層間の水分子は1個の酸素原子と2個の水素原子の散 乱因子の合計に等しい散乱因子を持つWO として精密化した。また、Uは等方性原 子変位パラメータを、ナトリウム含有量はICP-AESによる結果に固定した。

[0028]

【表1】

原子	サイト	原子座標			占有率	U / $ m \AA^2$
		X	y	$oldsymbol{z}$		
Co	2a _	0	0	0	1	0.0063(6)
О	4f	1/3	2/3	0.0451(3)	1	0.0162(12)
Nal '	2d	2/3	1/3	1/4	0.159(4)	•
Na2 '	2b	0	0	1/4		= <i>U</i> (O)
WO1	12 <i>k</i>	0.174(13)	= 2x(WO1)	0.1793(2)	0.192	= <i>U</i> (O)
WO2 '	12 <i>k</i>	0.370(12)	= x(WO2)/2	0.1793(2) $= z(WO1)$	0.070(12) 0.176(12)	= U(O) $= U(O)$

[0029]

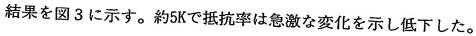
また、図2に、実施例1における水和ナトリウムコバルト酸化物の粉末X線回折パターンならびにリートベルト解析結果を示す。図2において、+: 測定値、実線:計算値、縦棒:ブラッグ反射の位置、下部の実線:測定値と計算値の差、である。得られたR因子は、 $R_B=2.84\%$ 及び $R_F=3.53\%$ と低く、また、この構造モデルに基づいて計算された回折パターンと実測値は図2に示したようによく一致しており、本実施例で得られた水和ナトリウムコバルト酸化物の結晶構造としては、この構造モデルが適当であることがわかる。

[0030]

これらの結果より明らかなように、得られた水和ナトリウムコバルト酸化物は、図1に示したように、親構造とほぼ同一のCoO2層と、その層間にナトリウム層と二層の水分子層から構成されており、コバルト層間距離は9.81Åと親構造のものに比べ極めて長いものであることがわかった。

[0031]

このようにして得られた水和ナトリウムコバルト酸化物の超伝導特性は、4端子法による抵抗率測定、ならびにSQUID (Superconducting Quantum Interference Device) による帯磁率測定により確認した。ゼロ磁場中における抵抗率測定の



[0032]

帯磁率の測定は、2K~室温の範囲において、ゼロ磁場冷却条件で行い、測定磁場は200eとした。その結果を図 4 に示す。帯磁率は5Kから低下し、2Kでの値は-0 . 41 emu/molであった。この値は、完全反磁性の理論値($-1/4\pi$ emu/cm 3)の13% に相当し、抵抗率測定の結果と併せ、この物質がバルクの超伝導を示していることがわかった。

[0033]

(比較例1)

本比較例においては、水分子が挿入されていないナトリウムコバルト酸化物を合成し、その超伝導特性を調べた。親化合物Na_{0.7}CoO₂の合成ならびにナトリウムの部分的な脱離は、実施例と同様に行った。過剰の臭素ならびに臭素の溶媒として用いたアセトニトリルは、減圧下で蒸発させ取り除いた。

[0034]

このようにして得られた合成物の粉末X線回折パターンを図5に示す。図5において、+:測定値、実線:計算値、縦棒(上):臭化ナトリウムに対応するブラッグ反射の位置、縦棒(下):ナトリウムコバルト酸化物に対応するブラッグ反射の位置、下部の実線:測定値と計算値の差、である。得られた物質は、親構造とほぼ同等の結晶構造を有するナトリウムコバルト酸化物(空間群:P63/mmc, a=2.8141(4) Å, c=11.1532(13) Åと臭化ナトリウムの混合物であることがわかった。

[0035]

この混合物の帯磁率をSQUIDにより測定した結果を図6に示す。ただし、図6中縦軸は混合物中に存在するCo原子1モルあたりの帯磁率を示している。この混合物においては2Kまでの温度範囲において帯磁率の低下は観測されず、超伝導相が出現していないことがわかった。

[0036]

(比較例2)

本比較例においては、実施例で得られた水和ナトリウムコバルト酸化物より水

分子を部分的に脱離させ、水分子層が一層のナトリウムコバルト酸化物を合成し、その超伝導特性を調べた。水分子の部分的な脱離は、実施例で得られた水和ナトリウムコバルト酸化物を窒素気流中に一週間暴露することで行った。

[0037]

このようにして得られた物質の粉末X線回折パターンを図7に示す。現れた回 折ピークも、親化合物である $Na_{0.7}CoO_{2}$ あるいは実施例で得た水和ナトリウムコバルト酸化物と同様に六方晶系の単位格子を用いて指数付けが可能であり、この単位格子に基づき計算された格子定数はa=2.8301(12) Å,c=13.834(6) Åであった。 すなわち、 CoO_{2} 層間距離は約7 Åであり、 CoO_{2} 層間に1層の水分子層を有する構造であると推察された。

[0038]

この混合物の帯磁率をSQUIDにより測定した結果を図8に示す。ただし、図8中縦軸は混合物中に存在するCo原子1モルあたりの帯磁率を示している。この混合物においては5K付近から帯磁率の低下が観測されたが、2Kまでの温度範囲では負の値にはならなかった。この帯磁率の低下は、実施例で得た水和ナトリウムコバルト酸化物が超伝導相へ転移する温度と一致することから、残存する実施例で得た水和ナトリウムコバルト酸化物が示しているものと考えられる。

[0039]

なお、本実施例で観測された帯磁率の低下分(1×10^{-3} emu/mol)と実施例で観測された低下分(4×10^{-1} emu/mol)から残存量を計算すると、その量は0.25%と微量であり、そのため残存する相の混在が粉末X線回折では認められなかったものと考えられる。

[0040]

【発明の効果】

本発明の水和ナトリウムコバルト酸化物は、9.8Å前後に広がった極めて広い層間距離を有し、さらに層間のナトリウムイオンならびに水分子が拡散性に富むものであることから、種々のイオン種や分子とイオン交換が可能であり、イオン交換による物質合成の前駆体として有用である。さらに、この水和ナトリウムコバルト酸化物は、コバルト酸化物として初めて超伝導を示した物質であり、この

ページ: 11/E

物質を前駆体として種々の化合物を合成することは、新しい超伝導体探索にとっても極めて重要である。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の実施例 1 における親化合物 $Na_{0.7}CoO_2$ と水和ナトリウムコバルト酸化物の結晶構造モデルを示す模式図。

【図2】

本発明の実施例1における水和ナトリウムコバルト酸化物の粉末X線回折パターンならびにリートベルト解析結果を示すグラフ。

【図3】

本発明の実施例1における水和ナトリウムコバルト酸化物の電気抵抗測定結果 を示すグラフ。

【図4】

本発明の実施例1における水和ナトリウムコバルト酸化物の帯磁率測定結果を 示すグラフ。

【図5】

本発明の比較例1において得られた生成物の粉末X線回折パターンならびにリートベルト解析結果を示すグラフ。

【図6】

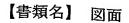
本発明の比較例1において得られた生成物(●)ならびに実施例1で得られた水和ナトリウムコバルト酸化物(○)の帯磁率測定結果を示すグラフ。

【図7】

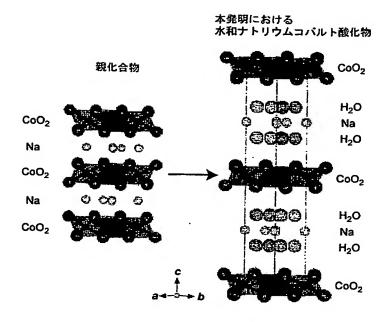
本発明の比較例2において得られた生成物の粉末X線回折パターンを示すグラフ

【図8】

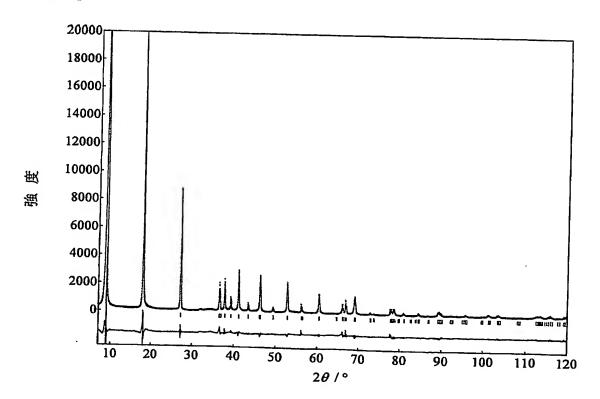
本発明の比較例2において得られた生成物 (●) ならびに実施例で得られた水和ナトリウムコバルト酸化物 (○) の帯磁率測定結果を示すグラフ。



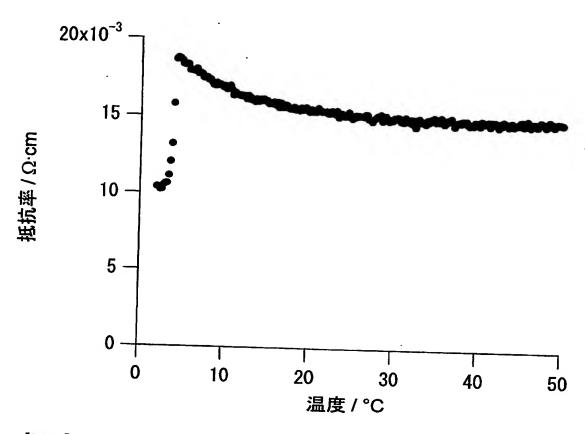
【図1】



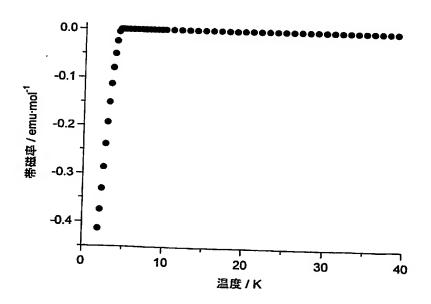
【図2】



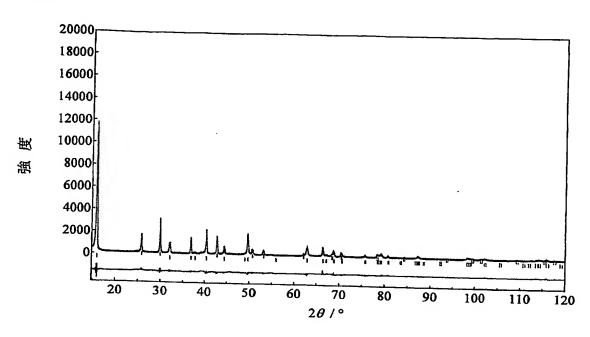




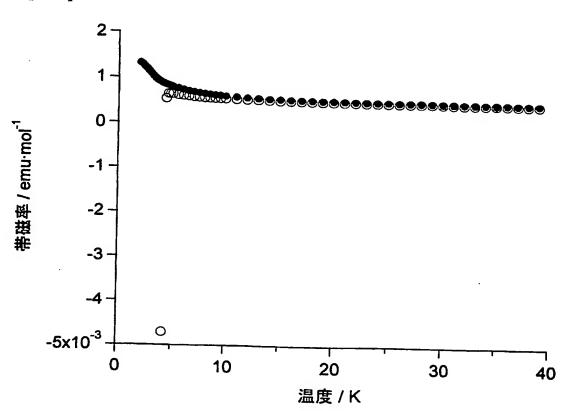
【図4】

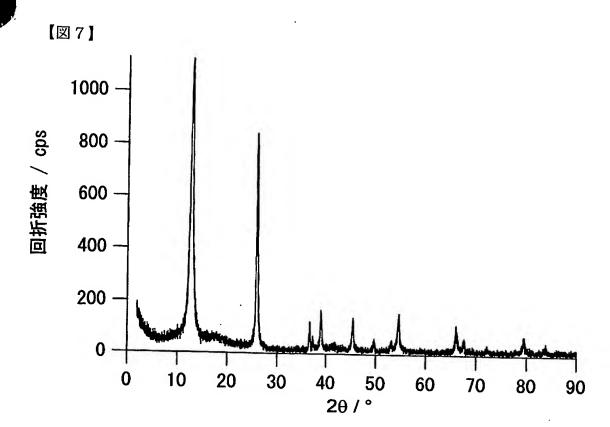


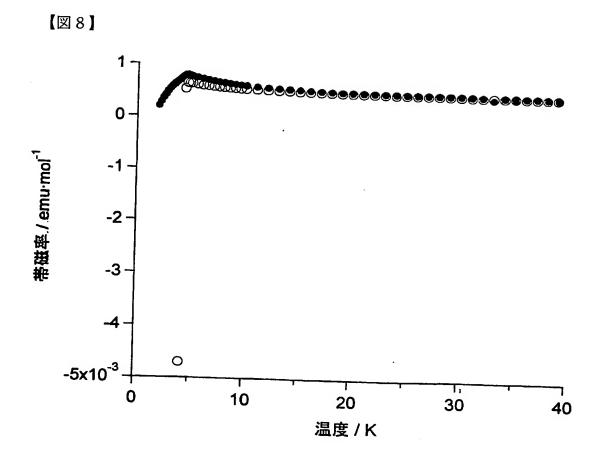




【図6】









【書類名】 要約書

【要約】

【目的】 低温で超伝導を示すコバルト酸化物を得る。

【解決手段】 CoO6八面体が稜共有することで形成されるCoO2層と、該CoO2層間に2層の水分子層と1層のナトリウムイオン層を有する水和ナトリウムコバルト酸化物とすることにより、コバルト層間距離が9.5~10.5Åである水和ナトリウムコバルト酸化物とする。極めて広い層間距離を有し、さらに層間のナトリウムイオンならびに水分子が拡散性に富むものであることから、種々のイオン種や分子とイオン交換が可能であり、イオン交換による物質合成の前駆体として有用である。さらに、コバルト酸化物として初めて超伝導を示した物質である。

【選択図】 図1



特願2003-017070

出願人履歴情報

識別番号

[301023238]

1. 変更年月日 [変更理由] 住 所 氏 名

2001年 4月 2日 新規登録 茨城県つくば市千現一丁目2番1号 独立行政法人物質・材料研究機構